

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-293508

(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/48

H01M 10/40

(21)Application number : 08-131094

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 25.04.1996

(72)Inventor : YAMAURA KIYOSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the cycle characteristic of a nonaqueous electrolyte secondary battery using lithium nickel composite oxide particles as positive electrode material. SOLUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with a positive electrode containing lithium nickel composite oxide particles, a negative electrode made of material which can be doped with and dedoped from lithium, or metal lithium or lithium alloy, and nonaqueous electrolyte which is formed by dissolving or dispersing lithium salt in a nonaqueous medium. In the nonaqueous electrolyte secondary battery, as the lithium nickel composite oxide particles the particles whose surfaces are covered by V2O5 are used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

D1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-293508

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	4/04			4/04
	4/48			4/48
	10/40			10/40
				Z
審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-131094

(22) 出願日 平成8年(1996)4月25日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山浦 潔

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料、その製造方法及びそれを用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムニッケル複合酸化物粒子を正極材料として使用する非水電解液二次電池のサイクル特性を向上させる。

【解決手段】 リチウムニッケル複合酸化物の粒子を含有する正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料あるいは金属リチウム又はリチウム合金からなる負極と、リチウム塩を非水媒体に溶解又は分散してなる非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、リチウムニッケル複合酸化物の粒子として、その表面が $V_2O_5$ で覆われているものを使用する。

1

2

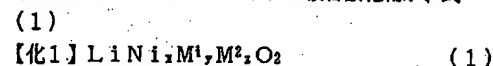
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムニッケル複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極材料において、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面が $V_2O_5$ で覆われていることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

$$0.1 \leq \{W1 / (W1 + W2)\} \times 100 \leq 10 \quad (A)$$

の範囲である請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項3】 リチウムニッケル複合酸化物が、式

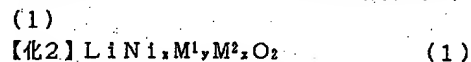


(式中、 $M^1$ 及び $M^2$ は、それぞれ独立的にAl, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zn, P及びBから選択される少なくとも一種の元素であり、x, y及びzはそれぞれ0以上の数であるが、但しそれらの総和は1である。)で表される請求項1又は2記載のリチウム二次※

$$0.1 \leq \{W1 / (W1 + W2)\} \times 100 \leq 10 \quad (A)$$

の範囲である請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 リチウムニッケル複合酸化物が、式



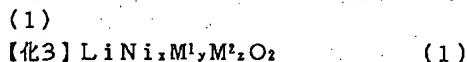
(式中、 $M^1$ 及び $M^2$ は、それぞれ独立的にAl, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zn, P及びBから選択される少なくとも一種の元素であり、x, y及びzはそれぞれ0以上の数であるが、但しそれらの総和は1である。)で表される請求項4又は5記載の製造方法。

【請求項7】 リチウムニッケル複合酸化物の粒子を含有する正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料★

$$0.1 \leq \{W1 / (W1 + W2)\} \times 100 \leq 10 \quad (A)$$

の範囲である請求項7記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 リチウムニッケル複合酸化物が、式



(式中、 $M^1$ 及び $M^2$ は、それぞれ独立的にAl, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zn, P及びBから選択される少なくとも一種の元素であり、x, y及びzはそれぞれ0以上の数であるが、但しそれらの総和は1である。)で表される請求項7又は8記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に適した正極材料、その製造方法及びそれを用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピューター等の小型のポータブル電子機器が開発され、これらに使用するためのポータブル電源として、小型軽量で且つ高エネルギー密度の二次電池の開発が強く要請されている。☆50

\*【請求項2】  $V_2O_5$ の重量を $W1$ とし、リチウムニッケル複合酸化物の重量を $W2$ とした場合に、 $V_2O_5$ の重量比率 $\{W1 / (W1 + W2)\} \times 100$  (%) が式(A)

【数1】

※電池用正極材料。

【請求項4】 リチウムニッケル複合酸化物と $V_2O_5$ とを混合し、その混合物を650℃～750℃に加熱することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項5】  $V_2O_5$ の重量を $W1$ とし、リチウムニッケル複合酸化物の重量を $W2$ とした場合に、 $V_2O_5$ の重量比率 $\{W1 / (W1 + W2)\} \times 100$  (%) が式(A)

【数2】

$$0.1 \leq \{W1 / (W1 + W2)\} \times 100 \leq 10 \quad (A)$$

★あるいは金属リチウム又はリチウム合金からなる負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面が $V_2O_5$ で覆われていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項8】  $V_2O_5$ の重量を $W1$ とし、リチウムニッケル複合酸化物の重量を $W2$ とした場合に、 $V_2O_5$ の重量比率 $\{W1 / (W1 + W2)\} \times 100$  (%) が式(A)

【数3】

30☆【0003】従来より二次電池としては、Ni-Cd二次電池、鉛蓄電池、リチウム二次電池等が広く知られているが、これらの中でも、高出力で高エネルギー密度の電池を構成することができるリチウム二次電池が注目されており、一部商品化されている。

【0004】このようなリチウム二次電池の場合、リチウムが水に対して非常に大きな反応性を有しているの、炭酸プロピレンや炭酸ジエチルなどの非水溶媒に、 $LiPF_6$ などのリチウム塩を溶解させた非水電解液が使用されている。また、負極活物質としては、金属リチウムやリチウム合金を使用する場合もあるが、最近では充放電を繰り返してもデンドライドが形成されない材料、例えばリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素質材料が好ましく使用されるようになってきている。

【0005】一方、正極活物質としては、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$ 、 $V_2O_5$ などのリチウムを含有しない金属硫化物や金属酸化物なども使用されている。例えば、高容量電池を実現するために $V_2O_5$ を使用し、特にその二次粒子径を150μm以下とすることが提案されている(特開平7-230801号公報)。しかしながら、これらの正極活物質の場合、エネルギー密度が十分

でなく、しかも製造コストも比較的高く、サイクル特性も十分ではないという問題があった。このため、最近では、それらに比べより高いエネルギー密度とサイクル特性とを実現でき、しかも低コストで製造することのできる正極材料として、リチウムとニッケルとの複合酸化物（以下、リチウムニッケル複合酸化物と略称する。）が使用されることが多くなっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、種々のポータブル機器の性能が飛躍的に向上するようになっているが、それに対応して、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池に対しても、電池特性を向上させることが求められている。特に、サイクル特性をより向上させることが求められている。

【0007】本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として使用したリチウム非水電解液二次電池のサイクル特性を向上させることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、リチウムニッケル複合酸化物粒子と  $V_2O_5$  とを混合して所定の温度に加熱処理することにより、表面が  $V_2O_5$  で覆われたリチウムニッケル複合酸化物粒子が得られること、そしてそのようなリチウムニッケル複合酸化物粒子を正極活物質として使用することにより、リチウム非水電解液二次電池のサイクル特性を向上させることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明は、リチウムニッケル複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極材料において、  
リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面が  $V_2O_5$  で覆

$$0.1 \leq [ \{ W1 / (W1 + W2) \} \times 100 ] \leq 10 \quad (A)$$

の範囲であることが好ましい。

【0016】また、リチウムニッケル複合酸化物としては、式(1)

【0017】

【化4】  $LiNi_xM^1_yM^2_zO_2$  (1)

(式中、 $M^1$  及び  $M^2$  は、それぞれ独立的に Al, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zn, P 及び B から選択される少なくとも一種の元素であり、x, y 及び z はそれぞれ0以上の数であるが、但しそれらの総和は1である。)で表される化合物を使用することができる。具体的には、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$  などを挙げることができる。

【0018】なお、リチウムニッケル複合酸化物粒子の粒子径は特に制限はないが、通常  $0.5 \sim 20 \mu m$ 、好ましくは  $1 \sim 10 \mu m$  である。

【0019】本発明の正極材料は、リチウムニッケル複合酸化物と  $V_2O_5$  とを均一に混合し、その混合物を  $650^\circ C \sim 750^\circ C$ 、好ましくは  $680 \sim 720^\circ C$  に加熱す※50

\*われていることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料を提供する。

【0010】また、本発明は、リチウムニッケル複合酸化物と  $V_2O_5$  とを混合し、その混合物を  $650^\circ C \sim 750^\circ C$  に加熱することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法を提供する。

【0011】更に、本発明は、リチウムニッケル複合酸化物の粒子を含有する正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料あるいは金属リチウム又はリチウム合金からなる負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面が  $V_2O_5$  で覆われていることを特徴とする非水電解液二次電池を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明のリチウム二次電池用正極材料は、リチウムニッケル複合酸化物粒子を含有し、その表面が  $V_2O_5$  で覆われていることを特徴としている。このようなリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として使用することにより、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させることができる。これは、正極と電解液との界面における電解液の分解反応が抑制されるためと考えられる。

【0014】このようなリチウム二次電池用正極材料において、 $V_2O_5$  の重量を  $W1$  とし、リチウムニッケル複合酸化物の重量を  $W2$  とした場合に、 $V_2O_5$  の重量比率

$$[ \{ W1 / (W1 + W2) \} \times 100 ] (\%) \text{ が式}$$

(A)

【0015】

【数4】

※ることにより製造することができる。  $650^\circ C$  を下回ると  $V_2O_5$  (融点  $640 \sim 650^\circ C$ ) が十分に溶融せず、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面を覆わなくなり、 $750^\circ C$  を超えると  $V_2O_5$  が分解するようになるので好ましくない。

【0020】なお、加熱時間は、長過ぎると  $V_2O_5$  がリチウムニッケル複合酸化物中に固溶するおそれがあるので、10分程度で十分である。

【0021】ここで、リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム化合物及びニッケル化合物例えば、リチウムやニッケルの炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物を原料として製造することができる。例えば、所望の組成に応じてリチウム塩原料とニッケル塩原料とをそれぞれ計量し、十分に混合した後に酸素存在雰囲気下  $600^\circ C \sim 1000^\circ C$  の温度範囲で加熱焼成することにより製造することができる。この場合、各成分の混合方法は、特に限定されるものでなく、粉体状の塩類をそのまま乾式の状態で混合してもよく、あるいは

粉体状の塩類を水に溶解して水溶液の状態で混合してもよい。

【0022】一方、 $V_2O_5$ は、市販品を使用することができ、またその粒径も、リチウムニッケル複合酸化物と混合しにくならない限り特に制限はない。

【0023】また、リチウムニッケル複合酸化物の重量(W2)に対する $V_2O_5$ の重量(W1)の比率 $[(W1/(W1+W2)) \times 100]$ を、前述した式(A)の範囲とすることが好ましい。また、リチウムニッケル複合酸化物として、前述した式(1)で表される化合物を使用することが好ましい。

【0024】なお、以上説明した本発明の正極材料から正極を作製する場合、正極活物質の粉末と必要に応じてカーボンブラックやグラファイトなどの導電材料と、更にポリフッ化ビニリデン(PVdF)などのバインダー樹脂とを均一に混合して正極合剤組成物を調製し、それを圧縮成形することによりコイン型セル用のペレット形状の正極を作製することができる。あるいは、正極活物質の粉末と導電材料とバインダー樹脂とに加えて、更にホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの溶媒を添加してペースト状の正極合剤組成物を調製し、それを正極集電体に塗布し乾燥することにより、巻き直し型セル用の正極を作製することができる。

【0025】本発明の正極材料から形成された正極は、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料あるいは金属リチウム又はリチウム合金からなる負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解してなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池を構成する場合に好ましく使用することができる。このような非水電解液二次電池は、サイクル特性に優れたものとなる。

【0026】なお、この非水電解液二次電池において、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロールなどのポリマー等を使用することができる。また、リチウム合金としては、リチウムとアルミニウムとの合金等を使用することができる。

【0027】なお、これらの材料から負極を作製する際、金属リチウムやリチウム合金を使用する場合には、板状の金属リチウム又は合金を所定の形状(例えばペレット形状)に機械的に打ち抜くことにより負極を作製することができる。また、炭素質材料を使用する場合には、正極を作製する場合と同様に、炭素質材料の粉末とポリフッ化ビニリデン(PVdF)などのバインダー樹脂とを均一に混合して負極合剤組成物を調製し、それを圧縮成形することによりコイン型セル用のペレット形状の負極を作製することができる。あるいは、炭素質材料

の粉末とバインダー樹脂とに加えて、更にホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの溶媒を添加してペースト状の負極合剤組成物を調製し、それを負極集電体に塗布し乾燥することにより、巻き直し型セル用の負極を作製することができる。

【0028】また、非水電解液としては、従来よりリチウムイオン非水電解液二次電池において用いられている非水溶媒にリチウム塩電解質を溶解してなる非水電解液と同様のものを使用することができる。

【0029】非水電解液において使用する非水溶媒としては、従来よりリチウムイオン二次電池において用いられている非水溶媒を使用することができ、例えば高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状カーボネート類や、低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を挙げることができる。その他にも、スルホラン、1,2-ジエトキシエタン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチルなどを使用することができる。中でも、耐電圧性の点から、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類とを併用することが好ましい。

【0030】また、非水溶媒に溶解させるリチウム塩電解質としては、一般に、リチウム電池用として使用される $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等を挙げることができる。これらは単独でも2種類以上を混合して用いることができる。

【0031】なお、非水電解液二次電池の他の構成、例えばセパレータ、電池缶等については、従来のリチウムイオン非水電解液二次電池と同様とすることができる。また、電池形状についても特に限定はなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型などの種々の形状とすることができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0033】実施例1~4及び比較例1~3

表1に示す配合割合で $LiNiO_2$ と $V_2O_5$ 粉末とをメノウ乳鉢で十分に混合した。得られた混合物を700℃で10分間加熱して正極活物質粉末を得た。得られた正極活物質粉末90重量部とグラファイト7重量部とフッ素系高分子バインダー(ポリフッ化ビニリデン)3重量部とをDMF中で均一に混合した。その混合物からジメチルホルムアミドを十分に揮散させて乾燥させた後に、

この混合物約60mgを秤取り、約2cm<sup>2</sup>の表面積の円盤状に加圧成形することにより正極を作製した。

【0034】一方、金属リチウムを円盤状に打ち抜き、負極とした。ここで、負極のリチウム量は、正極の最大充電能力の数倍以上の量であり、正極の電気化学的性能を制限するものではない。

\*

\*【0035】このようにして得られた正極と負極とを用い、更に、非水電解液としてプロピレンカーボネート中にLiPF<sub>6</sub>を1mol/lで溶解させたものを使用し、コイン型のテストセルを作製した。

【0036】

【表1】

	LiNiO <sub>2</sub> W2 (重量部)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> W1 (重量部)	{W1/(W1+W2)}×100 (%)
実施例1	90.0	10.0	10.0
2	95.0	5.0	5.0
3	99.0	1.0	1.0
4	99.9	0.1	0.1
比較例1	100.0	—	0
2	99.99	0.01	0.01
3	85.0	15.0	15.0

【0037】(評価)まず実施例1で得られた正極活物質粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ図1に示すように、複数の形態を持つ粒子は観察されず、表面が非常に滑らかなLiNiO<sub>2</sub>粒子のみが観察された。このことから、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が単独で粒子を形成していないことがわかる。また、図1の実線(A~B~C)に沿ってNiとVに関してEPMA元素分析を行った。その結果を図2に示す。図2から、ほぼ均一にNiとVが存在していることがわかった。更に、粉末X線回折結果から、実施例1の正極活物質の格子定数と比較例1の正極活物質の格子定数はほぼ等しく、VがLiNiO<sub>2</sub>中に固溶していないことがわかった。以上の結果から、実施例1のLiNiO<sub>2</sub>粒子の表面がV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で覆われていることがわかる。

【0038】また、得られたテストセルに対し、定電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>で開回路電圧が4.2Vの定常状態になるまでのサイクル毎の充電容量を測定し、次に定電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>で電池電圧が3.0Vになるまでのサイクル毎の放電容量を測定した。そして5、10、15及び20サイクル目の容量維持率 [= (nサイクル目の放電容量) / (初回放電容量)] を求めた。その結果を図3に示す。図3の結果から、実施例1~4のテストセルはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を使用していない比較例1※

※のテストセルに比べてサイクル特性が向上していることがわかる。

【0039】一方、比較例2のテストセルは、比較例1のテストセルと同程度のサイクル特性を示しているが、これは、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が少ないために、LiNiO<sub>2</sub>粒子の表面がV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で十分覆われていないためと考えられる。

【0040】また、比較例3のテストセルは、比較例1のテストセルよりも大きくサイクル特性が低下しているが、これはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が多過ぎるために核となるリチウムニッケル複合酸化物正極に対して、過負荷状態となったためと考えられる。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面をV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で覆われたものを正極材料として使用しているので、非水電解液二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で使用した正極活物質粒子の走査型顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で使用した正極活物質粒子のEPMA元素分析結果図である。

【図3】実施例1~4及び比較例1~3のサイクル特性図である。

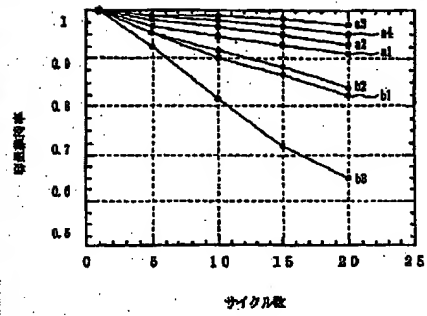
【図1】

図面代用写真



【図3】

a1: 実施例1      b1: 比較例1  
 a2: 実施例2      b2: 比較例2  
 a3: 実施例3      b3: 比較例3  
 a4: 実施例4



【図2】

